Ueber die Einwirkung von Mono- und Dichloracetal auf Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Julius Hesse

aus Feuerbach (Württemberg).

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Ueber die Einwirkung von Mono- und Dichloracetal auf Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Julius Hesse

aus Feuerbach (Württemberg).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

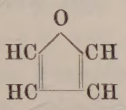
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

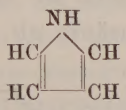
Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Königs, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. v. Baeyer für das freundliche Interesse, welches dieselben stets meinen Arbeiten entgegenbrachten, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

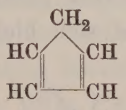
Von den Derivaten des Furans stellt das Cumaron die Grundsubstanz zahlreicher Körper mit mehr als einem Ringsystem dar. Es verhält sich zum Furan ähnlich wie das Indol zum Pyrrol.



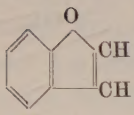
Furan



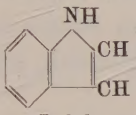
Pyrrol



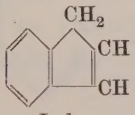
Cyclopentadien[2])



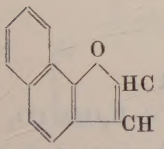
Cumaron
(Benzofuran)



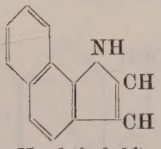
Indol



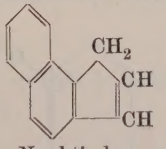
Inden



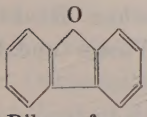
Naphtofuran



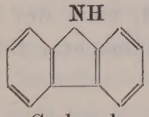
Naphtindol[1])



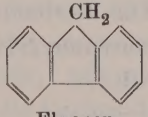
Naphtinden
(bis jetzt unbekannt)



Dibenzofuran
(Diphenyloxyd)



Carbazol

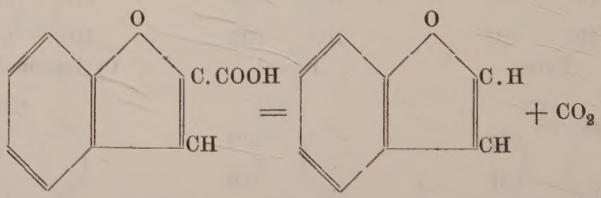


Fluoren

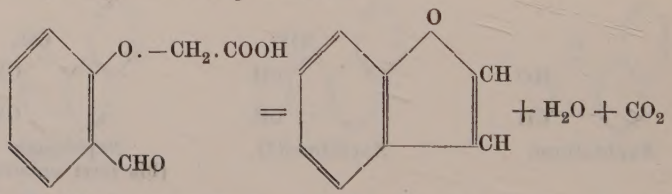
1) cfr. hiezu Hinsberg und Simcoff, Ber. XXXI, S. 250; Schlieper, Annalen 236, 177.

2) cfr. Ber. XXII, S. 916.

Nachdem das Cumaron längst künstlich dargestellt war, wiesen Krämer und Spilker[1]) seine Existenz im Steinkohlenteer nach. Sie isolierten dasselbe aus den von 168° bis 175° siedenden Anteilen des Teers, indem sie das Teeröl mit Brom behandelten und so das Cumarondibromid erhielten, welches sie dann mit alkoholischem Kali in das Monobromcumaron überführten. Aus diesem endlich wurde mittels Natriumamalgam das Cumaron erhalten. Später[2]) schieden sie dasselbe mit Hilfe der Pikrinsäureverbindung ab, aus der sie es mit Wasserdampf wieder in Freiheit setzten. Auf dieselbe Weise gewannen sie das Inden, eine dem Cumaron ausserordentlich ähnliche Subtanz. Sie nahmen (l. c.) an, dass viele Körper des Steinkohlenteers sich infolge der stattfindenden Ueberhitzung bilden, wie z. B. Phenanthren und Chrysen. Es sollte hiebei das Cumaron beteiligt sein. In der That konnten sie diese Körper aus Cumaron und Benzol bezw. Naphtalin gewinnen. Synthetisch wurde es dargestellt von Fittig und Ebert[3]), welche aus der Perkin'schen[4]) Cumarilsäure zum Cumaron gelangten, indem sie diese Säure mit Kalk glühten. Es spaltet sich hiebei Kohlensäure ab:



Sodann gelang es Rössing,[5]) den Körper aus seiner Aldehydophenoxyessigsäure zu gewinnen:

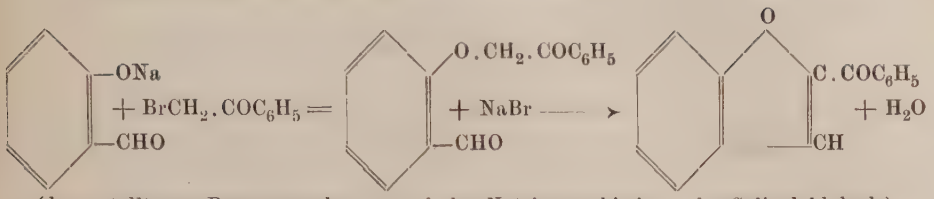


Die Verbindung spaltet, nach der Perkin'schen Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, Wasser und Kohlensäure ab.

---

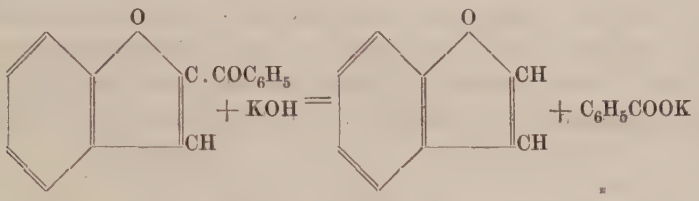
1) Krämer und Spilker, Ber. XXIII, S. 83, 78.
2) Ber. XXIII, S. 3276.
3) Fittig und Ebert, Ann. 216, 168.
4) Perkin, Journal Chem. Soc. 1870; 300, 1871; 37.
5) Rössing, Ber. XVII, S. 3000.

Durch Schmelzen von Benzoylcumaron

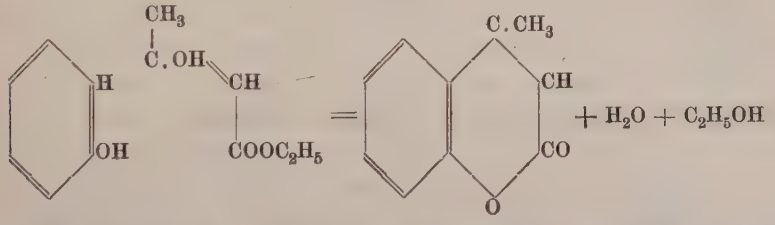


(dargestellt aus Bromacetophenon und der Natriumverbindung des Salicylaldehyds)

mit Kali wurde das Cumaron von Rap[1]) erhalten:



Eine grosse Anzahl von interessanten Abkömmlingen stellten Hantzsch[2]) und seine Mitarbeiter dar, indem sie die Alkaliverbindungen der Phenole auf Chloracetessigester einwirken liessen. Diese Synthesen erinnern an die Untersuchungen von von Pechmann und Duisberg,[3]) welche Phenol auf Acetessigester und einfach substituierte Acetessigester einwirken liessen und so Cumarine verschiedener Art erhielten. Die Aehnlichkeit zwischen der v. Pechmann'schen Synthese z. B.:



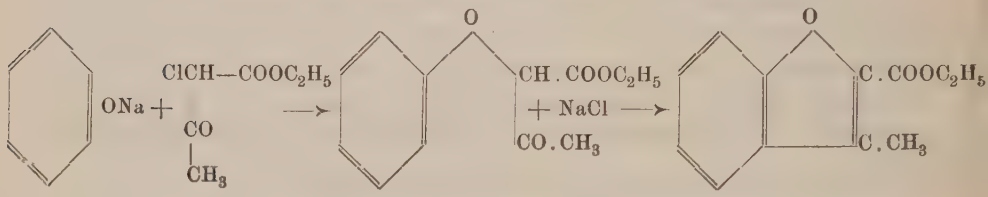
und der vorliegenden Hantzsch'schen Synthese besteht darin, dass in beiden Fällen die CO (resp. C—OH) Gruppe des Acetessigesters in die Orthostellung zum Phenolhydroxyl eingreift, während eine Verschiedenheit darin liegt, dass im ersteren Fall die Carboxylgruppe,

---

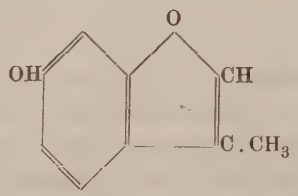
1) Rap, Gaz. chim. ital. 25 II, S. 285.
2) Hantzsch, Ber. XIX, S. 1290.
3) v. Pechmann u. Duisberg, Ber. XXVI, S. 2119.

im letzteren das Methylenkohlenstoffatom mit dem Sauerstoff des Phenols in Bindung tritt.

Die Reaktion von Hantzsch verläuft folgendermassen:



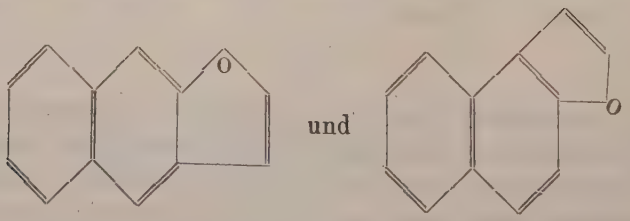
Durch Verseifung des resultierenden Esters entsteht die freie Säure, welche leicht in Kohlensäure und Methylcumaron zerfällt. Auf diese Weise stellte er Homologe des Cumarons dar, so das β-Methyl-Cumaron, aus Resorcin das m-Oxymethylcumaron etc.:



Sämtliche Cumarone wurden von Hantzsch richtig als vom Furan sich ableitend erkannt und eine dementsprechende Nomenklatur eingeführt: das Cumaron sollte Benzofuran heissen, das entsprechende Naphtolderivat Naphtofuran.

Hantzsch und Pfeiffer[1]) stellten aus α-Naphtol das Methyl-α-naphtofuran, aus β-Naphtol das Methyl-β-naphto-α-furan dar.

Letztere Annahme war durch nichts direkt bewiesen. Wie ersichtlich, sind beim β-Naphtol 2 Isomere möglich:



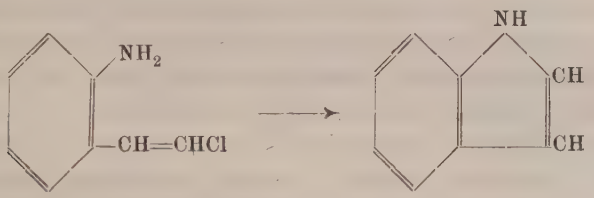
Der Ringschluss erfolgt beim β-Naphtol, wenn man die Graebe-Erlenmeyer'sche Naphtalinformel zu Grunde legt, ganz analog der

---

1) Hantzsch und Pfeiffer, Ber. XIX, S. 1301.

Anlagerung des Pyridins bei Bildung des Pyridinringes bei der Skraup'schen und v. Miller-Döbner'schen Synthese im Sinne der Regel von Marckwald[1]) zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom und nicht etwa zwischen den ββ-Kohlenstoffatomen. Auf anderm, die Konstitution des Cumarons unzweideutig klarlegendem Wege wurde dasselbe von Komppa[2]) dargestellt, indem derselbe o-Nitro-ω-Chlorstyrol in die Amidoverbindung überführte, diese sodann diazotierte und mit Wasser erhitzte, dies so erhaltene o-Oxy-ω-Chlorstyrol in das Kalisalz verwandelte, welches beim Erhitzen unter Abspalten von Chlorkalium den Ring schliesst:

Bekanntlich lässt sich aus o-Amido-ω-Chlorstyrol durch Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 170° das dem Cumaron in Verhalten und Konstitution so ähnliche Indol gewinnen.



Die Aehnlichkeit beider Körper tritt besonders in dem Verhalten gegen conc. Mineralsäuren hervor.

Ein Oxycumaronderivat wurde von Ikuta[3]) durch Einwirkung von Chloranil auf die Natriumverbindung des Acetessigesters dargestellt.

---

1) Marckwald, Ann. 274 S. 331; 279 S. 1.

2) Komppa, Ber. XXVI, S. 2971.

3) Der Chemismus dieser Reaktion, wie Ikuta ihn annahm, wurde später von Graebe und Levy (Ann. 283, S. 245) in anderem Sinne erklärt. Ikuta, Journal f. pract. Chem. 45; S. 65.

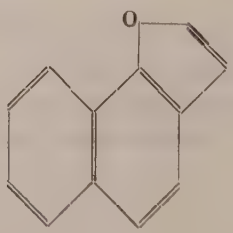
Später wies Autenrieth[1]) darauf hin, dass man aus Phenoxylacetal zum Benzofuran gelangen könne und Pomeranz[2]) versuchte auch diese Synthese; es gelang ihm jedoch beim Phenyläther des Glykolaldehyds, wie er den Phenoxylaldehyd nannte, ebensowenig wie mir bei den entsprechenden m- und p-Kresolabkömmlingen, zum Benzofuran (bezw. zum Methylbenzofuran) zu gelangen. Dagegen gelang die Gewinnung der Grundsubstanzen der von Hantzsch und seinen Schülern schon beschriebenen Körper: der Naphtofurane.

Diese beiden Körper wurden in vorzüglicher Ausbeute (50—60% der Theorie) nach folgender Methode erhalten.

Es wurde die Einwirkung des Monochloracetals auf das Phenolat derart modifiziert, dass zur Darstellung der Naphtolalkaliverbindung nicht Natriumalkoholat, sondern alkoholische Kalilauge verwandt wurde. Der Unterschied in der Wirkungsweise dieser beiden Substanzen ist auch von Vorländer[3]) bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Dioxybenzole beobachtet worden. Wird in vorliegendem Falle das Gemenge von Monochloracetal und Naphtolkalium in Alkohol mehrere Stunden lang einer Temperatur von 200° ausgesetzt,[4]) so ist nach dem Erkalten der Röhreninhalt in zwei Flüssigkeitsschichten geteilt, in eine alkoholische schwarze und eine wässrige, die mit Chlorkaliumkrystallen durchsetzt ist. Aus dem Reaktionsprodukt können die Naphtofurane leicht gewonnen werden. Zu bemerken ist, dass bei dieser Operation, vermutlich infolge weiterer vollständiger Zersetzung, Explosionen von verheerender Wirkung ausserordentlich häufig sind.

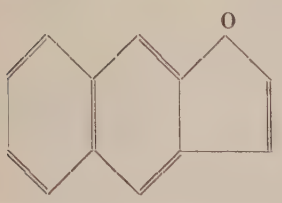
Vom α-Naphthol kann sich, wenn man die Bildung des 5gliedrigen Furanrings annimmt, nur ein Naphtofuran ableiten:

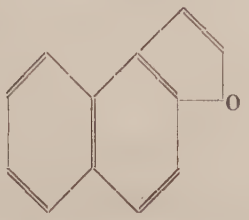
I.



1) Autenrieth, Ber. XXIV, S. 160.
2) Pomeranz, Mon. 15, S. 739.
3) Vorländer, Ann. 280, S. 167.
4) cfr. Berichte XXX, S. 1438.

Vom β-Naphtol sind 2 isomere Abkömmlinge möglich:

II. 

III. 

Lässt man die Marckwald'sche Regel für Furanringe ebenso wie für Pyridinringe gelten, so ist klar, dass sich nur ein Körper der Formel III bilden kann, wobei die 1—2 Doppelbindung des Naphtalinkerns dem Furanring zu Grunde liegt.

Ehe jedoch diese Versuche vollendet werden konnten, erschien eine Arbeit von R. Stoermer,[1]) welchem es gelungen war, zahlreiche Derivate und Homologe des Cumarons darzustellen. Er behandelte die entsprechenden Aldehyde (oder Acetale) mit einer Lösung von 33 % Chlorzink in Eisessig und erzielte so unter Wasserabspaltung einen Ringschluss. Auf diese Art erhielt er das Cumaron, sowie verschiedene im Benzolkern substituierte Cumarone. Aus den 2 isomeren Naphtoxylacetalen erhielt er auf diesem Wege ebenfalls die Naphtofurane.

Er hat nun in Gemeinschaft mit Gieseke[2]) festgestellt, dass das von ihm und von mir beschriebene β-Naphtofuran (die ohne Zweifel trotz der Schmelzpunktsdifferenz von 4° identisch sind) die Konstitution III besitzt.

Stoermer ging zu diesem Zwecke von dem Kauffmann'schen[3]) β-Naphtol-α-aldehyd aus. Diesen Aldehyd führte er (analog der Perkin'schen[4]) Cumarinsynthese aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat) in das entsprechende Cumarin über. Dieses wurde durch Aufnahme von Brom in das Dibromid verwandelt, welches mit alkoholischem Kali behandelt, die β-Naphtofurancarbonsäure lieferte. Hieraus erhielt er durch Destillation mit Natronkalk das Naphtofuran.

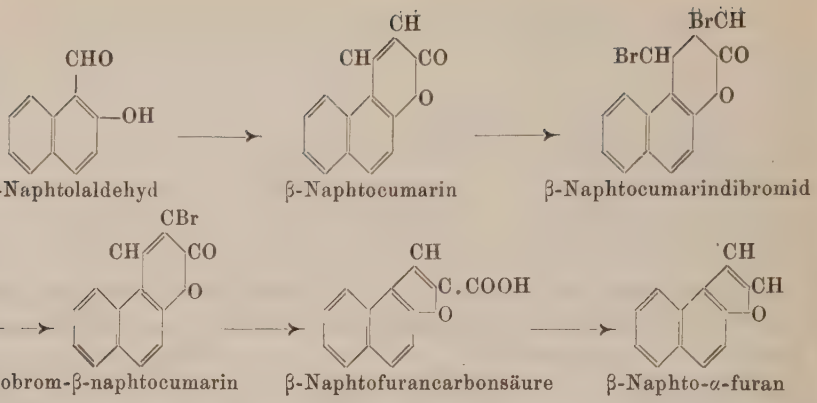
---

1) R. Stoermer, Ueber Synthesen in der Cumaronreihe. Habilitationsschrift. Rostock 1897. Ber. XXX. S. 1700.

2) Gieseke, Ueber die Einwirkung von Monochloracetal auf α- und β-Naphtol. Inaug-Diss. Rostock 1897.

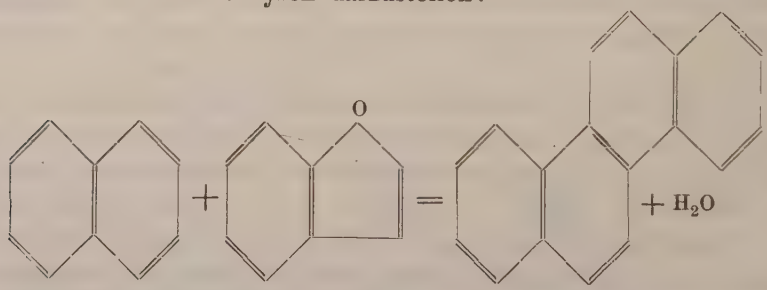
3) Kauffmann, Ber. XV, S. 805; XVI, S. 685. Vergl. hiezu Einhorn und Lumsden, Ber. XV, 804.

4) Perkin, Ber. VIII, S. 1599.

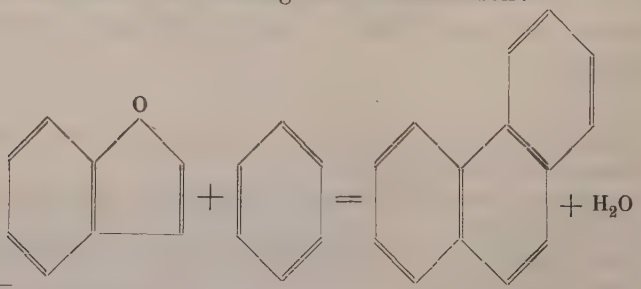


Nachdem so die Naphtofurane leicht zugängliche Körper geworden waren, lag es nahe, sie zu ähnlichen Synthesen wie das Benzofuran, das Cumaron heranzuziehen.

Krämer und Spilker[1]) war es gelungen, indem sie Cumarondampf und Naphtalin durch glühende Röhren leiteten, einen Zusammentritt der beiden Komponenten unter Wasseraustritt herbeizuführen und so das Chrysen darzustellen:



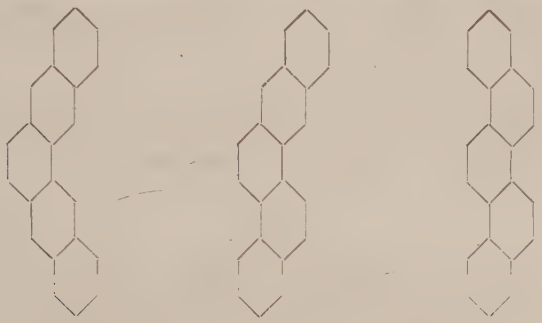
Aus dieser Bildungsweise schlossen sie auf die Entstehungsart anderer im Steinkohlenteer vorkommender Substanzen, z. B. des Anthracens und Phenanthrens. In der That zeigte ein Versuch mit Cumaron und Benzol die Bildung von Phenanthren:



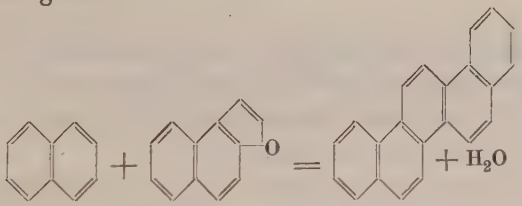
1) Ber. XXIII, S. 85.

Es existiert nun im Braunkohlenteer ein Körper, welcher erst im allerletzten Stadium der Destillation, kurz vor oder schon während der Verkohlung übergeht. Er ist in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, wie Cumol, in der Siedehitze löslich. Derselbe wurde von Burg[1]) nach seiner Abkunft Picen genannt (pix = das Pech). Es schmilzt bei 341—342°.

Bamberger und Chattaway[2]) fanden, dass das Picen Dinaphtyläthylen sei. Doch gelang es diesen Forschern nicht, festzustellen, welche der drei möglichen Formeln dem Picen zukommen:



Wenn nun Benzofuran, mit Naphtalin in Reaktion gebracht, Chrysen gibt, so liegt der Gedanke nahe, dass Naphtofuran und Naphtalin Picen geben:



Dahinzielende Versuche, mit β-Naphtofuran unternommen, ergaben jedoch keine Resultate. Das Reaktionsprodukt zeichnete sich nie durch besondere Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aus, was durchaus gegen die Bildung von Picen spricht.

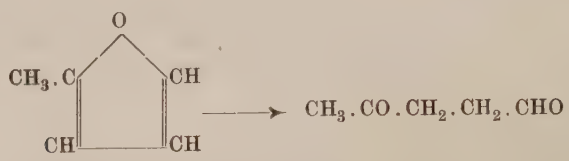
Es sei noch darauf hingewiesen, dass in neuerer Zeit Furanderivate die Ausgangsmaterialien zu interessanten Synthesen geworden sind.

---

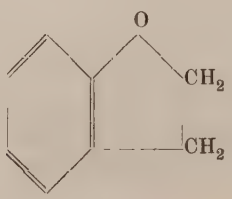
1) Burg, Ber. XIII, S. 1834.

2) Bamberger und Chattaway, Ber. XXVI, S. 1751; cfr. Chattaway, Ueber Picen und Chrysen, Inaug.-Diss., München 1893; Graebe und Walter, Ber. XIV, S. 175; Lespican, Bull. soc. chim. III. 6, S. 238; Liebermann und Spiegel, Ber. XXII, S. 779; Boyen, Chem. Ztg., 1889, 870, S. 905.

Nachdem Paal und Dietrich[1]) das Dimethylfuran aufgespalten hatten, unternahm es Harries[2]) auf dieselbe Weise aus dem im Buchenholzteer vorkommenden, von seinem Entdecker Atterberg[3]) Sylvan genannten Methylfuran den Aldehyd der Lävulinsäure, das Pentanonal, darzustellen:



Durch Reduktion des Cumarons mit Natrium und Aethylalkohol wurde von Alexander[4]) das Hydrocumaron erhalten.



Später wurden noch mehrfach Hydrocumarone, in denen eine Methylengruppe durch die Carbonylgruppe ersetzt ist, erhalten. Friedländer[5]) und seine Mitarbeiter nennen diese Verbindungen Ketocumarane, bezw. Naphtoketocumarane.

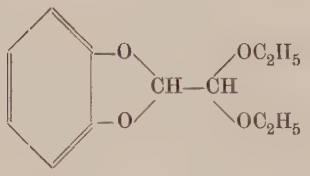
Auch im Laufe dieser Arbeit wurde ein Körper dargestellt, welchem die den Cumaronen eigentümliche Doppelbindung fehlte, der nach Zusammensetzung, Molekulargrösse und Eigenschaften ein Hydrocumaron ist.

Lässt man nämlich auf die Dinatriumverbindung des Brenzkatechins-Dichloracetal einwirken, so bildet sich zunächst neben Chlornatrium das entsprechende Acetal, das als ein Abkömmling des hypo-

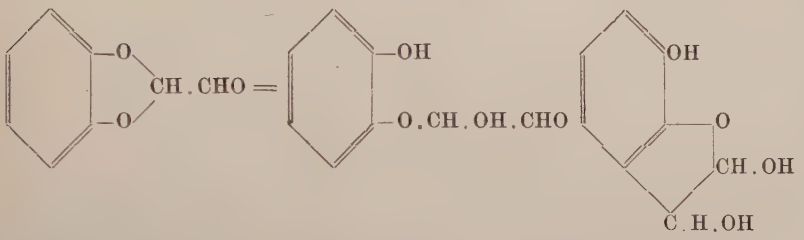
---

1) Paal und Dietrich, Ber. XX, S. 1085.
2) Harries, Ber. XXXI, S. 37.
3) Atterberg, Ber. XIII, S. 879.
4) Alexander, Ber. XXV, S. 2409.
5) Friedländer, Ber. XXX, S. 1081; S. 1468.

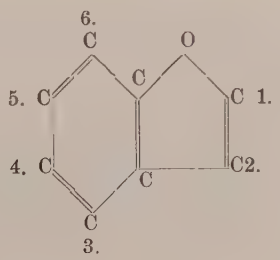
thetischen Hydrates des Glyoxals, des Orthoglyoxals, aufgefasst werden kann.



Wird dieses zum Zweck der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird es zwar verseift, aber die Reaktion geht sogleich weiter, der entstandene Aldehyd liefert 1.2.6-Trioxyhydracumaron.



Die Nummerierung ist nach dem Vorschlag von Stoermer[1]) ausgeführt, welcher empfiehlt, die Kohlenstoffatome im Cumarongerüste so zu nummerieren, dass diese Atome vom Sauerstoff an gerechnet in der Richtung des Uhrzeigers gezählt werden, wobei folgendes Formelbild zu Grunde liegt:

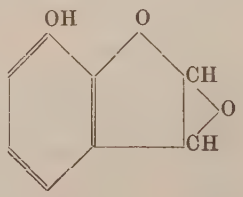


1) loc. cit. S. 27.

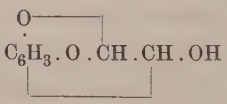
Im 1.2.6-Trioxyhydrocumaron ist, wie ersichtlich, die Phenolhydroxylgruppe in o-Stellung vorhanden. In der That gibt auch die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Als dieser Körper mit Phenylhydrazin 16 Stunden auf 100° erhitzt wurde, wurde Wasser abgespalten und es bildete sich ein Körper, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wurde. Es würde dies zwar vermuten lassen, dass das Phenolhydroxyl als solches nicht mehr besteht, doch gibt auch der unten zu erwähnende Brenzkatechinmonokohlensäureäthylester ebenfalls keine Färbung. Es wird sich also wahrscheinlich das Wasser am Furanring abgespalten haben.

Die Löslichkeit der Substanz in Alkali dürfte diese Formel plausibel erscheinen lassen:



Jedoch konnte nicht festgestellt werden, ob die Substanz sich unverändert in Alkalien löst. Infolge Mangels an Substanz konnten keine weiteren Versuche angestellt werden. Die andere mögliche Formel, wobei die Wasserspaltung das Phenolhydroxyl betrifft, wäre:



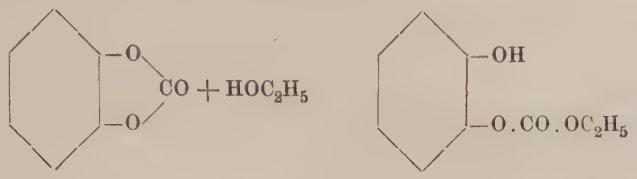
Eine ähnliche Aufspaltung, wie sie beim 1.2.6-Trioxyhydrocumaron stattgefunden hat, ist in neuester Zeit von Einhorn und Lindenberg[1]) beobachtet worden. Sie fanden, dass das von Bender[2]) dargestellte Brenzkatechincarbonat beim Kochen mit

---

1) Lindenberg, Ueber die Carbonate der drei Dioxybenzole. Inaug.-Diss. München 1898. Einhorn, Ann. 300, S. 135.

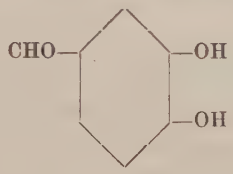
2) Bender, Ber. XIII, S. 697.

Alkohol unter Sprengung des heterocyklischen Ringes in den Monokohlensäureäthylester des Brenzkatechins übergeht.

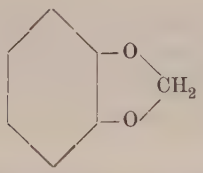


Eine ähnliche Aufspaltung erzielten Ciamician und Silber[1]) beim Isosafrol.

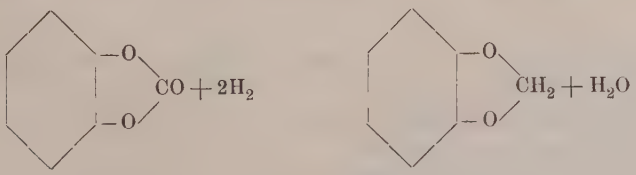
Fittig und Remsen[2]) erhielten aus dem Piperonal durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Protokatechualdehyd:



Die Grundsubstanz des Piperonals, das in der Parfümerie als Heliotropin Verwendung findet, ist der Methylenäther des Brenzkatechins.



Es wäre möglich, aber bei dessen relativer Unbeständigkeit nicht sehr wahrscheinlich, dass sich das schon erwähnte Brenzkatechincarbonat durch Reduktion in die gesuchte Verbindung überführen liesse.



1) Ciamician und Silber, Ber. XXV, S. 1472.
2) Fittig und Remsen, Ann. 159, 142, 168, 97.

Es wurden jedoch andere Wege zur Erreichung dieses Zieles eingeschlagen, allerdings ohne Erfolg. Es wurde zunächst versucht, ob der Methylenäther des Brenzkatechins sich durch Einwirkung von Methylenjodid auf Metallverbindungen des Brenzkatechins erhalten lässt. Haworth und Perkin jr.[1]) erhielten durch Digestion von Natriumphenolat in alkoholischer Lösung mit Methylenchlorid den Methylenglykoldiphenyläther:

$$C_6H_5.O.CH_2.O.C_6H_5.$$

Wegscheider[2]) ist es gelungen, Spuren von Piperonal zu erhalten, indem er Methylenjodid auf Protokatechualdehyd einwirken liess. Letzterer wurde durch Brenzkatechin ersetzt. Jedoch gelang es unter äusserst mannigfach variierten Versuchsbedingungen niemals, aus dem Reaktionsprodukt auch nur Spuren eines Körpers zu gewinnen, welcher der Methylenäther des Brenzkatechins hätte sein können. Eine andere Methode zur Einführung der Methylengruppe ist die Behandlung mit Formaldehyd.

Der Versuch, Methylenäther durch Einwirkung des Formaldehyds auf hydroxylhaltige Körper zu gewinnen, ist nicht neu, doch ist bis jetzt ein Verlauf der Reaktion in angedeutetem Sinne nicht beobachtet worden.

Adolf Baeyer[3]) untersuchte 1872 die Einwirkung des Formaldehyds in Form des Methylendiacetats auf Phenole.

Später liess Kleeberg[4]) direkt Formaldehyd einwirken. In neuester Zeit haben Caro[5]), sowie Möhlau und Kahl[6]) die Methylengallussäure untersucht.

Trillat und Cambier[7]) untersuchten die Einwirkung des Formaldehyds auf Alkohole der Fettreihe, ebenso Tollens und Schulz[8]). Letztere nannten die Methylenäther analog den Acetalen

---

1) Haworth und Perkin jr., Chem. News. 71, S. 146; Centrbl. 1895 II. S. 825.

2) Wegscheider, Mon. 14, S. 387.

3) Baeyer, Ber. V, S. 1094.

4) Kleeberg, Annalen 263, S. 285.

5) Caro, Ber. XXV, S. 946.

6) Möhlau und Kahl, Ber. XXXI, S. 259.

7) Trillat und Cambier, Bull. soc. chim. [3] 11, S. 749, 752.

8) Tollens und Schulz, Ann. 289, S. 20.

und Benzalen Formale. Interessant ist die Entdeckung, dass der Formaldehyd mit Phenolen unter Umständen Oxyalkohole bildet[1]). Ueberall wird über die unerquicklichen Produkte geklagt, welche sich bei der Reaktion bilden. Auch dem Verfasser gelang es nicht, auf diesem Wege zum Ziele zu kommen.

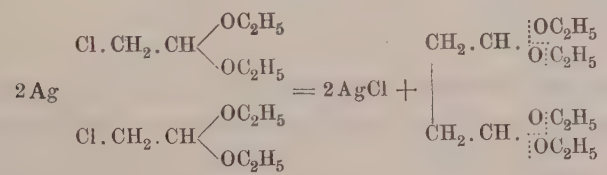
Als Ausgangsmaterial für die meisten Versuche, insbesondere zur Herstellung der oben erwähnten Acetale, diente das Monochloracetal, sowie das Dichloracetal. Diese Präparate wurden nach der vorzüglichen Methode von Paul Fritsch[2]) durch Chlorieren von Alkohol dargestellt. Das hiezu nötige Chlor wurde in Bomben von der Aktiengesellschaft für chemische Industrie in Mannheim bezogen.

Es wurde versucht, Monochloracetal auf zahlreiche Verbindungen einwirken zu lassen, wie Natriummalonester, Kupfer- und Natracetessigester.

In neuester Zeit ist es Perkin gelungen, aus Bromacetal und Natriummalonester unter gewissen Bedingungen den Halbaldehyd der Bernsteinsäure zu bekommen.

Ferner wurde versucht, einen Austausch des Chlors gegen Cyan herbeizuführen und zwar mittelst Cyansilber, sowie Cyankalium unter den verschiedensten Bedingungen: stets erfolglos.

Durch Elimination des Chlors mit metallischem Silber wurde versucht, einen Körper zu bekommen, der nach seiner Verseifung den Dialdehyd der Bernsteinsäure darstellen sollte:



---

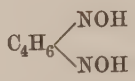
1) { Lederer, Journ. pr. Chem. 50, S. 225.
Manasse, Ber. XXVII, S. 2409.
cfr. Green, Compt. rend. 90, S. 40.

2) Fritsch, Ann. 279, S. 288 ff.

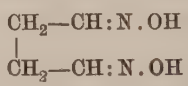
Chautard[1]) berichtet über ähnliche Versuche, bei denen er vom Jodaldehyd ausging.

Auch durch Destillation einer Mischung von bernsteinsaurem und ameisensaurem Baryt auf dem von Krafft[2]) mit so viel Erfolg betretenem Wege wurde versucht, den Aldehyd zu bekommen. Da jedoch kein genügendes Vacuum herzustellen war, musste dieser Versuch aufgegeben werden.

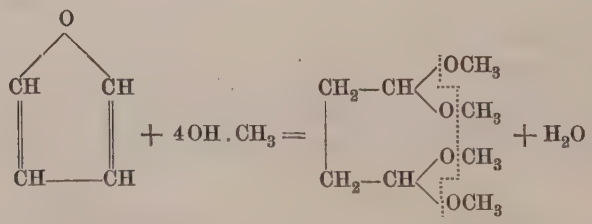
Ciamician und Dennstedt[3]) haben durch Einwirkung von Hydroxylamin und Pyrrol einen Körper erhalten, dem die Formel



zukam. Ciamician und Zanetti[4]) haben dann diesen Körper als das Succinaldoxim angesprochen:



Der Aldehyd konnte nicht erhalten werden. In neuester Zeit scheint es nun in der That Harries gelungen zu sein, den vielgesuchten Dialdehyd der Bernsteinsäure darzustellen, und zwar durch Aufspaltung des Furans mit Säure:



Da nicht ausgeschlossen war, dass ein jodiertes Acetal reaktionsfähiger wäre, so wurde das noch nicht bekannte Monojodacetal dar-

---

1) Chautard, Ann. chim. phys. 16, S. 152 (VI).
2) Krafft, Ber. XVI, S. 1714.
3) Ciamician und Dennstedt, Ber. XIV, S. 533.
4) Ciamician und Zanetti, Ber. XXII, S. 1968, S. 3176.

gestellt, indem man Jod zu einer gewissen Menge Acetal hinzufügte. Um die sich bildende Jodwasserstoffsäure unschädlich zu machen, wurde von vorneherein Jodsäure in fein gepulvertem Zustand zugesetzt. Es erwies sich jedoch leider das Monojodacetal, wie auch das Monobromacetal als ungeeignet zu den erwähnten Synthesen. Nur mit den Alkaliverbindungen der Phenole konnten Umsetzungen erzielt werden und wurden so im Laufe dieser Arbeit Kresyl- und Naphtyläther des Glykolacetals (Kresoxylacetale, Naphtoxylacetale) dargestellt, woraus durch Verseifung die Hydrate der entsprechenden Aldehyde erhalten wurden.

Bekanntlich haben Fischer[1]) und Landsteiner[2]) den Bromaldehyd durch Behandeln mit Barytwasser in Glykolaldehyd übergeführt, welchen sie dann durch Natronlauge zu Tetrose kondensierten, deren Idendität mit Erythrose sie durch Vergleichung der Osazone konstatierten. Eingehender untersucht ist die Erythrose bis jetzt noch nicht. Marckwald und Ellinger[3]) stellten den Glykolaldehyd dar durch Verseifung des von Pinner[4]) beschriebenen Glykolacetals, jedoch ebenso wie jener in wässriger Lösung. Fenton[5]) endlich erhielt den freien Aldehyd in Syrupform, indem er die von ihm dargestellte Dioxymaleinsäure in wässriger Lösung auf 50—60° erhitzte, wobei sie quantitativ Kohlendioxyd abgibt. Die wässrige Lösung, im Vakuumexsikkator eingeengt, liefert den Aldehyd.

Nun ist nachgewiesen worden, dass das von Cramer[6]) aus dem Seidenleim (gewonnen bei der Reinigung der Gespinnste von Bombyx mori) erhaltene Serin eine Amidohydracrylsäure darstellt. Melikoff[7]) hält von den beiden möglichen Formeln:

$$CH_2.OH.C.HNH_2.COOH \qquad CH_2.NH_2.CH.OH.COOH$$

die erstere für wahrscheinlicher. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acrylsäure stellte er eine Chlormilchsäure dar, welche er in die Amidomilchsäure überführte. Diese fand er — bis auf die verschiedene Löslichkeit — dem Serin sehr ähnlich. Bedenkt man, dass das

---

1) loc. cit.
2) Fischer und Landsteiner, Ber. XXV, S. 2549.
3) Marckwald und Ellinger, Ber. XXV, S. 2984.
4) Pinner, Ber. V, S. 150.
5) Fenton, Bull. chim. soc. 1894, 1, S. 899—910; 1895, S. 774.
6) Cramer, Journ. f. pract. Chem. 96, S. 76.
7) Melikoff, Ber. XII, S. 1265 und XIII, S. 75.
cfr. Erlenmeyer, Ber. XIII, S. 1077.

Alanin als α-Amidopropionsäure der ersteren Serinformel vollständig entspricht, so liegt der Gedanke nahe, das Serin darzustellen, wie Strecker[1]) das Alanin aus Aldehydammoniak und Blausäure dargestellt hat.

Leider konnte stets nur die Bildung von Salmiak und kohliger Substanz konstatiert werden. Doch ist damit die Möglichkeit der Bildung von Serin bei Anwendung von grossen Mengen absolut nicht ausgeschlossen.

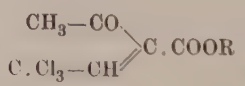
Bei dieser Gelegenheit wurde auch nach dem Monochloraldehydammoniak gefahndet, den Natterer[2]) erhalten haben will.

Insbesondere wurde die Einwirkung von Dichloräther auf wässeriges Ammoniak mit allen denkbaren Modifikationen (Temperatur, Zeitdauer, Konzentration) studiert, doch gelang es nicht, den von Natterer beschriebenen, übrigens nicht analysirten, Körper zu erhalten.

Es wurde, wie schon erwähnt, auch das Dichloracetal in den Kreis der Untersuchungen gezogen und zwar sowohl zur Einwirkung auf Alkaliphenolate, wie auch zu anderen Zwecken. Es ergab jedoch nur mit Brenzkatechindinatrium eine (schon erwähnte) Verbindung. Die übrigen Phenolate ergaben harzige Produkte.

Aus dem Dichloracetal wurde der Dichloraldehyd durch Verseifen gewonnen und zwar sowohl nach Paternò[3]) mit konzentrierter Schwefelsäure, als auch nach Grimaux und Adam[4]) mit verdünnter Schwefelsäure, als auch nach Natterer[5]) mit wasserfreier Oxalsäure.

Claisen und Mathews[6]) stellten durch Erhitzen von Acetessigester und Chloral mit Essigsäureanhydrid den Acettrichloräthylidenessigester dar:



1) Strecker, Ann. 75, S. 27.
2) Natterer, Mon. 5, S. 505.
3) Paternò, Ann. 149, S. 371.
4) Grimaux und Adam, Bull. soc. chim. 34, S. 29.
5) Natterer, Mon. 3, S. 442 ff.
6) Claisen und Mathews, Ann. 218, S. 175.

Komnenos[1]) ersetzte den Acetessigester durch Malonsäureester und erhielt so den Trichloräthylidenmalonsäureester:

$$CCl_3.CH = C\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}$$

Garzarolli v. Thurnlackh[2]) erhitzte Chloral mit Malonsäure unter Zusatz von Eisessig und erhielt — es spaltet sich Kohlendioxyd ab — γ-Trichlor-β-oxybuttersäure:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} + OHC.CCl_3 = \begin{matrix}COOH\\|\\CH.CH.OH.CCl_3\\|\\COOH\end{matrix} = COOH.CH_2.CH.OH.CCl_3 + CO_2$$

Hieraus gewann er die aktive Aepfelsäure.

Königs[3]) liess Chloral auf Acetophenon und Aceton einwirken und erhielt so das Chloralacetophenon: $CCl_3.CH.OH.CH_2.CO.C_6H_5$ Trichloräthylidenacetophenon: $CCl_3.CH = CH.CO.C_6H_5$ und das prächtig krystallisierende Chloralaceton: $CCl_3.CH.OH.CH_2.CO.CH_3$.

Es lag nun nahe, den Trichloraldehyd durch den Dichloraldehyd zu ersetzen. In diesem Falle würde mit Malonsäure die Reaktion folgendermassen verlaufen:

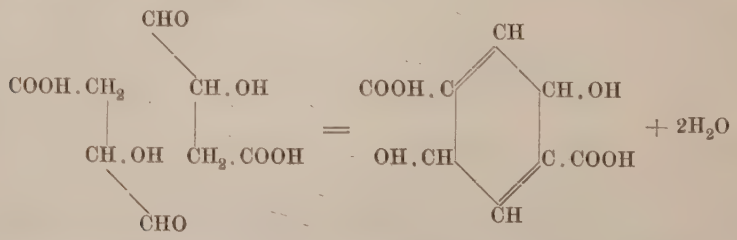
$$\begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} + OHC.CHCl_2 = \begin{matrix}COOH\\|\\CH.CH.OH.CCl_2H\\|\\COOH\end{matrix} = \begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\|\\CH.OH\\|\\CHCl_2\end{matrix} + CO_2$$

1) Komnenos, Ann. 218, S. 619.
2) Garzarolli v. Thurnlackh, Mon. 12, S. 556.
3) Königs, Ber. XXV, S. 792.

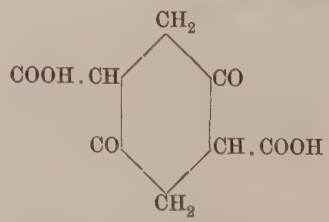
Durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt oder Kalk, ferner durch Kochen mit Wasser, würde sich, so war zu vermuten, dass Chlor leicht entfernen lassen:

$$COOH.CH_2.CH.OH.CHCl_2 \longrightarrow COOH.CH_2.CH.OH.CHO.$$

Das resultierende Produkt wäre der Halbaldehyd der Apfelsäure. In der That trat beim Kochen mit Fehling'scher Lösung Reduktion ein. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass dieser Aldehyd schon bei seiner Entstehung sich kondensieren würde, ähnlich wie der Halbaldehyd der Malonsäure, welcher unter Wasserabspaltung in Cumalinsäure übergeht.[1]) In diesem vorliegenden Falle wäre eine Ringschliessung in diesem Sinne möglich:



Es würde eine Δ-1.4—2.5-Dioxydihydroterephtalsäure entstehen, welche isomer ist mit der Succinylobernsteinsäure. Diese Säure ist durch Reduktion der 2.5-Dioxyterephtalsäure erhalten worden.[2])



Es wurde nun der mehrfach fraktionierte Dichloraldehyd mit Malonsäure und Eisessig, und zwar, weil ein Teil der Malonsäure durch Zersetzung sich der Reaktion entzog, diese im Ueberschuss unter Druck erhitzt, bis keine Malonsäure mit Barytwasser nachzuweisen war. Es wurden jedoch stets nur geringe Mengen Syrup er-

---

1) v. Pechmann, Ber. XVII, S. 936; Ann. 264, S. 261.
   Weith, Ber. X, S. 1744.
2) Baeyer und Noyes, Ber. XXII, S. 2168ff.

halten, die beim monatelangen Stehen bei Winterkälte über Schwefelsäure nicht erstarrten. Auch eine Ueberführung in krystallisierbare Salze wollte nicht gelingen. Ebenso wenig Erfolg zeigte das Behandeln des Syrups mit Alkalicarbonaten.

Auch das Butylchloral wurde auf sein Verhalten gegen Malonsäure, wie gegen Malonsäureester untersucht. Es sollte sich bilden:

$$\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\|\\\mathrm{CH_2}\\|\\\mathrm{COOH}\end{matrix} + \mathrm{OHC.CCl_2} + \mathrm{CHCl.CH_3} = \begin{matrix}\mathrm{COOH}\\|\\\mathrm{CH_2.CH.OH.CCl_2.CHCl.CH_3}\end{matrix} + \mathrm{CO_2}$$

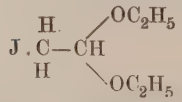
woraus dann weiter entstehen sollte:

$$\mathrm{COOH.CH_2.CH.OH.CO.CH.OH.CH_3}$$

Doch war auch in diesem Falle die Ausbeute sehr gering und wenig einladend. Es wurden auch hiebei Syrupe erhalten, die nicht erstarrten, und aus denen ebensowenig, wie oben, analysierbare Substanzen gewonnen werden konnten.

Spezieller Teil.

I. Monojodacetal.



Zu 36 g Acetal und 8 g fein gepulverter Jodsäure wurden unter Kühlung mit Wasser von 10—15° und unter oftmaligem Umschütteln allmählich 20 g Jod eingetragen. Durch ein allzuschnelles Eintragen wird die Temperatur erheblich gesteigert, was zu vermeiden ist. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde sodann in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und mit verdünntem Natriumbisulfit bis zur Entfärbung geschüttelt, hierauf mit Sodalösung versetzt und die ätherische Lösung von dem wässrigen Teil getrennt. Nach dem Verjagen des Aethers wurde der Rückstand im luftverdünnten Raume fraktioniert, da er sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck unter Abscheidung von Jod zersetzte. Die Ausbeute betrug ca. 10 g.

Monojodacetal ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,4944 g bei 15° und siedet bei ca. 190° unter Zersetzung unter einem Druck von 90 mm bei 132°, 50 mm bei 115°, 10 mm bei 100° unzersetzt.

0,2135 g Substanz gaben 0,2207 g Kohlensäure und 0,0995 g Wasser.
0,2162 g „ „ 0,2162 g „ „ 0,0942 g „
0,1748 g „ „ nach Carius 0,1685 g Jodsilber.
0,2471 g „ „ „ „ 0,2349 g „

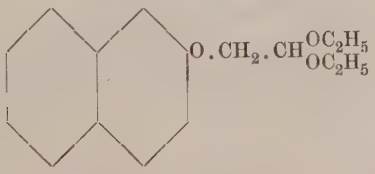
Berechnet für $C_6H_{13}O_2J$:		Gefunden:	
		I.	II.
J	52,05 %	51,39 %	52,09 %
C	29,50	28,14	29,53
H	5,32	5,18	5,24

Das Monojodacetal hält sich in reinem Zustand unverändert mehrere Monate in Berührung mit der atmosphärischen Luft, bei Sommertemperatur zersetzt es sich allmählich unter Abscheidung von Jod. Beim Behandeln mit (verdünnten) Säuren geht es ausserordentlich leicht in den bei 80° sich zersetzenden Jodaldehyd $CH_2J.CHO$ über, welcher, wie auch Chautard[1]) fand, die Schleimhäute der Nase und insbesondere der Augen sehr stark angreift und auf diese Weise selbst in grosser Verdünnung sich bemerkbar macht.

Ein Versuch, Jod in analoger Weise auf Methylal einwirken zu lassen, misslang.

II. Einwirkung von Monochloracetal auf die Alkaliverbindungen der Phenole.

β-Naphtyläther des Glykolacetals (β-Naphtoxylacetal).



Lässt man äquimolekulare Mengen von β-Naphtol und Natrium, gelöst in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, auf Monochloracetal einwirken, indem man die Mischung während 3 Stunden auf 180—200° erhitzt, so kann man aus dem Reaktionsprodukt, das mit Chlornatrium durchsetzt ist, durch Eingiessen in Wasser, Ausäthern und wiederholtes Waschen mit verdünnter Natronlauge nach dem Abdestillieren des Aethers ein Oel gewinnen, das aus unverändertem Monochloracetal und dem β-Naphtyläther besteht.

Durch Fraktionieren wird es gereinigt. Es ist ein gelbliches Oel, bei Atmosphärendruck unter Zersetzung, unter einem Druck von

---

1) loc. cit.

30 mm bei 240° und 17 mm bei 206—207° (St. G.)[1]) unzersetzt siedend.

Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und gibt mit konz. Schwefelsäure unter Verharzung die charakteristische Grünfärbung. Bei 15° erstarrt es noch nicht. Die Ausbeute ist gut.

Analyse des Acetals:

0,2433 g Substanz gaben 0,6596 g Kohlensäure u. 0,1628 g Wasser.

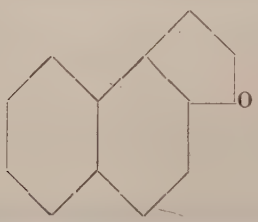
Berechnet für $C_{16}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	73,85 %	73,94 %
H	7,69	7,44

β-Naphtyläther des Glykolaldehyds
(β-Naphtoxylaldehyd).

$$C_{10}H_7.O.CH_2.CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Wird das Acetal nach Pomeranz[2]) mit sehr verdünnter Schwefelsäure einige Stunden lang gekocht, so geht es in das Hydrat des entsprechenden Aldehyds über. Aus der homogen gewordenen Flüssigkeit scheidet sich dasselbe in langen, weissen Nadeln aus. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

β-Naphtofuran:



Zur Darstellung wird eine Lösung von 9 g β-Naphtol in alkoholischer Kalilauge (2,8 g Kali) zusammen mit 7,5 Monochloracetal 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Der dunkel gefärbte Röhreninhalt (es sind zwei Schichten vorhanden) wird in Wasser, das mit Natronlauge versetzt ist, gegossen, und sodann ausgeäthert. Der Aetherrückstand wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie.

---

1) Stoermer, Synthesen in der Cumaronreihe; Gieseke, Einwirkung von Monochloracetal auf α- und β-Naphtole. Bezüglich der Differenz der Siedepunkte siehe Hesse, Ber. XXXI, S. 601 Anm.

2) loc. cit.

β-Naphtofuran schmilzt bei 65° (St. G. 61—62°) und siedet unzersetzt um 280° unk. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch konzentrierte Schwefelsäure verharzt es mit hellgrüner Farbe, die beim Erhitzen in Schmutzigblaugrün übergeht. Die Lösungen in Aether und in Alkohol fluoreszieren bläulich. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch.

In Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff versetzt, bis die rote Farbe nicht mehr verschwindet, geht das β-Naphtofuran in das Dibromid über, das nach längerer Zeit fest wurde, dieses wiederum, mit alkoholischem Kali behandelt, geht in das Monobromid über. Doch wurden diese Körper nicht näher untersucht, wie auch das Chloranlagerungsprodukt, das durch Einleiten von Chlor erhalten wurde (siehe Anm. S. 32).

Analysen des Naphtofurans:

0,1613 g Substanz gaben 0,5082 g Kohlensäure u. 0,0700 g Wasser.
0,1383 g „ „ 0,4327 g „ „ 0,0632 g „

Berechnet für $C_{12}H_8O$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	85,71 %	85,86 %	86,04 %
H	4,76	4,81	5,07

Zur Synthese des Picens[1]) wurden 5 g β-Naphtofuran in einem Kupferschiffchen in ein Eisenrohr von 3 cm Durchmesser und 1 m Länge eingeführt, das Rohr sodann auf dunkle Rotglut erhitzt, während Naphtalindampf durchgeleitet wurde. In der Vorlage, die gut gekühlt war, schieden sich festes Naphtalin, unverändertes β-Naphtofuran und dunkle Produkte ab, die in Aceton und Benzol löslich waren. Da das Picen in diesen Flüssigkeiten unlöslich ist, so war damit bewiesen, dass sich davon nichts gebildet hatte. Der Versuch wurde bei verschieden starker Erhitzung wiederholt.

Der

α-Naphtyläther des Glykolacetals

$$C_{10}H_7.O.CH_2.CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

wurde auf analoge Weise wie der β-Naphtyläther erhalten. Die Ausbeute war ebenfalls gut. Das resultierende Oel wurde mit Natronlauge gewaschen und in Aether aufgenommen. Der getrocknete Aether hinterliess ein dickes Oel, das beim Fraktionieren im luft-

1) cfr. Krämer u. Spilker, loc. cit.

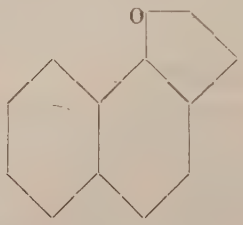
verdünnten Raum mit schwach gelblicher Farbe übergeht. Die nähere Untersuchung wurde unterlassen. Durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure geht er in den

α-Naphtyläther des Glykolaldehyds
(α-Naphtoxylaldehyd)

$$C_{10}H_7.O.CH_2.CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

über, dessen Hydrat, wie auch Stoermer und Gieseke angeben, in ausserordentlich schönen, nadligen Aggregaten krystallisiert. Schmelzpunkt 86°. Derselbe ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

α-Naphtofuran[1])



wurde auf demselben Wege wie das isomere β-Naphtofuran erhalten. Aequimolekulare Mengen von Chloracetal und Kali in der 10fachen Menge absoluten Alkohols sowie Naphtol (in geringem Ueberschuss) wurden 10—12 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in Alkali gegossen und entweder ausgeäthert oder direkt mit Wasserdampf abgetrieben. Das α-Naphtofuran ist ein farbloses Oel, das mit Pikrinsäure ein wohl charakterisiertes Anlagerungsprodukt liefert. Die rötlichgelben wiederholt aus Alkohol umkrystallisierten Nädelchen zeigten den Schmelzpunkt 122—123° (St. G. 113).

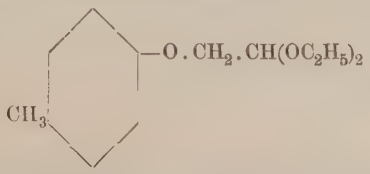
Löst man die Substanz in Schwefelkohlenstoff und fügt Brom hinzu, so verschwindet die rote Farbe. Es addiert sich das Halogen. Konzentrierte Schwefelsäure verharzt mit hellgrüner Farbe, die beim Erhitzen in Dunkelblaugrün übergeht. Ein Kennzeichen für den Fortgang oder für den Eintritt der Umsetzung im Einschmelzrohr ist

---

1) Es sei darauf hingewiesen, dass der in der vorläufigen Mitteilung, Ber. XXX, S. 1438 ff., als α-Naphtofuran beschriebene Körper infolge einer Verwechslung des Ausgangsmaterials thatsächlich nur aus unvollkommen reinem β-Naphtofuran bestand. Auf diesen Irrtum wurde ich erst aufmerksam, als die mehrfach erwähnte Publikation von Stoermer erschien. Auf seinen Wunsch wurde auf die Fortsetzung dieser Arbeiten verzichtet, infolge dessen auch jegliche nähere Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Monochloracetal auf Phenol aufgegeben wurde.

die Bildung zweier Flüssigkeitsschichten. Die obere Flüssigkeit enthält den Alkohol und das organische Reaktionsprodukt, während die untere eine sehr konzentrierte Chlorkaliumlösung ist. Bei 9 g angewandten Naphtols betrug die Menge der letzteren immerhin gegen 7 ccm.

p-Kresyläther des Glykolacetals (p-Kresoxylacetal).



Dieser wie sein isomeres m-Derivat wurden in der Absicht dargestellt, von ihnen aus auf irgend eine Weise zu Tolufuranen zu gelangen. Seine Darstellung erfolgte mit alkoholischer Natriumlösung analog der des Phenyläthers vom Glykolacetal. Die Verarbeitung des Röhreninhalts ist ebenfalls analog. Er ist ein farbloses Oel und mit Wasserdämpfen flüchtig. Er siedet bei 262—263 ° unk. (St. 262—263 °).

Konzentrierte Schwefelsäure verharzt mit roter Farbe.

Analyse des Acetals:

0,2683 g Substanz gaben 0,6840 g Kohlensäure und 0,2194 g Wasser.

Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C 69,64 %	69,32 %
H 8,73	9,05

p-Kresyläther des Glykolaldehyds (p-Kresoxylacetaldehyd).

$CH_3 . C_6H_4 . O . CH_2 . CH(OH)_2$

Wird das Acetal mit Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, so geht es in das Hydrat des Aldehyds über, das aus der Flüssigkeit beim Erkalten in langen konzentrisch gruppierten Nadeln krystallisiert. Von wenig dabei gebildetem Harz wird es durch Abtreiben mit Wasserdampf befreit. Bei sehr guter Kühlung scheidet sich das Hydrat in feinen weissen Nadeln quantitativ im Destillat aus (60,7 % des angewandten Acetals). Es schmilzt bei 65° (St. 58 °), hat wachsartigen Glanz, fühlt sich fett an und riecht durchdringend aromatisch. Mit konzentrierter Schwefelsäure verharzt es wie das Acetal.

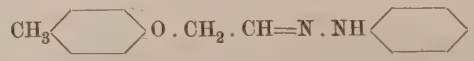
Analyse des Hydrats:
0,2123 g Substanz gaben 0,4998 g Kohlensäure und 0,1410 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:	Gefunden:
C 64,28 %	64,20 %
H 7,14	7,34

Unter einem Druck von 50 mm verliert das Hydrat sein Hydratwasser gegen 60°. Bei 175° (unk.) destilliert der Aldehyd als schwach gelbe, dicke, ausserordentlich hygroskopische Flüssigkeit, welche infolge dieser Eigenschaft niemals rein darzustellen war. Die Analysen zeigten stets ein Gemenge von Aldehyd und Aldehydhydrat an.

Die Lösung des Aldehyds in Wasser reduziert ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehling'sche Lösung beim Kochen. Sie gibt mit Phenylhydrazin einen gelben Niederschlag.

Phenylhydrazon des p-Kresyläthers des Glykolaldehyds
(p-Kresoxylacetaldehydphenylhydrazon)

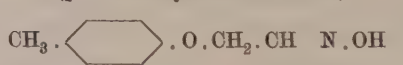


krystallisiert aus absolutem Alkohol, Petroläther, Benzol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° (St. 111°), die sich an der Luft röten.

Analyse des Hydrazons:
0,1888 g Substanz gaben bei 712 mm Druck und 10° C. 20 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N 11,66 %	11,87 %

Oxim des p-Kresyläthers des Glykolaldehyds
(p-Kresoxylacetaldoxim).



Dasselbe bildet sich, wenn man eine wässrige Lösung des Aldehydhydrats mit einer solchen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda zusammenbringt und über Nacht stehen lässt. Es scheiden sich zahlreiche feine Nadeln aus, die aus Alkohol, Aether, Ligroin, Petroläther in schönen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 98° (St. 99°) krystallisieren. Es ist in Alkali löslich.

Analyse des Oxims:

0,1470 g Substanz gaben bei 715 mm Druck und 12° C. 11 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$:	Gefunden:
N 8,48 %	8,44 %

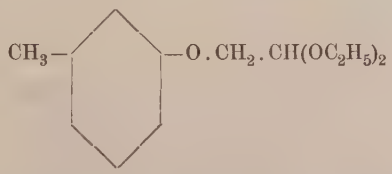
Ueberführung in die p-Kresoxylessigsäure.

Kocht man die wässrige Lösung des Hydrats mit überschüssigem Silberoxyd am Rückflusskühler 2 Stunden, so scheiden sich beim Erkalten des Filtrats lange Nadeln von p-Kresoxylessigsäure

$$CH_3.C_6H_4.O.CH_2.COOH$$

aus, welche durch Ueberführen in das Bleisalz gereinigt, den richtigen Schmelzpunkt 135° zeigten. Gabriel hat diese Säure dargestellt, indem er p-Kresol und Monochloressigsäure mit Natronlauge eindampfte[1]).

m-Kresyläther des Glykolacetals
(m-Kresoxylacetal)



wird ebenso dargestellt, wie sein Isomeres der p-Reihe. Er ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und siedet bei 262—263° (unk.)

Analyse des Acetals:

0,1720 g Substanz gaben 0,4379 g Kohlensäure und 0,1366 g Wasser

Berechnet für $C_{13}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C 69,64 %	69,42 %
H 8,73	8,83

m-Kresyläther des Glykolaldehyds
(m-Kresoxylacetaldehyd)

$$CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH(OH)_2$$

entsteht durch Verseifung des Acetals mit verdünnter Schwefelsäure und wird ebenso gereinigt wie sein Isomeres, ist demselben auch in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Schmelzpunkt 56—57°.

---

1) Gabriel, Ber. XIV, S. 923.

Analyse des Hydrats:

0,2114 g Substanz gaben 0,4998 g Kohlensäure und 0,1395 g Wasser.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:	Gefunden:
C 64,28 %	64,47 %
H 7,14	7,36

Phenylhydrazon des m-Kresyläthers des Glykolaldehyds (m-Kresoxylacetaldehydphenylhydrazon)

$CH_3.C_6H_4.O.CH_2.CH=N.NH.C_6H_5$

aus der Lösung des Hydrats mit essigsaurem Phenylhydrazin als gelbroter Niederschlag erhalten, krystallisiert aus verdünntem Alkohol, Petroläther, Benzol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 72°.

Analyse des Hydrazons:

0,1306 g Substanz gaben 0,3591 g Kohlensäure und 0,0798 g Wasser.

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C 75 %	74,96 %
H 6,66	6,73

Oxim des m-Kresyläthers des Glykolaldehyds (m-Kresoxylacetaldoxim)

$CH_3.C_6H_4.O.CH_3.CH=N.OH$

wird ebenso dargestellt wie sein Isomeres (s. oben) und krystallisiert aus Ligroin in eigentümlich verfilzten weissen Nadeln, aus Aether, Alkohol ebenfalls in Nadeln vom Schmelzpunkt 82° (St. 87°).

Analyse des Oxims:

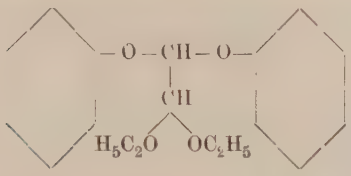
0,2176 g Substanz gab bei 715 mm Druck und 11° C. 15,5 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_9N_{11}O_2$:	Gefunden:
N 8,48 %	8,02 %

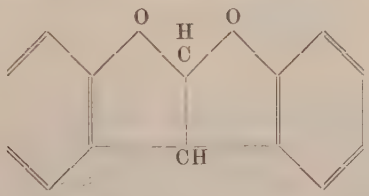
III. Einwirkung von Dichloracetal auf die Alkaliverbindungen von Phenolen.

Nachdem eine Fortsetzung dieser Versuche aufgegeben war, lag es nahe, das Dichloracetal mit Alkaliphenolaten in Reaktion zu bringen.

Diphenyldiäthylorthoglyoxal



wurde erhalten, indem man Dichloracetal auf die zweifach molekulare Menge von Phenolnatrium oder -kalium einwirken liess. Bei kurzem, wie bei längerem Erhitzen auf 180–200° war die Ausbeute gleich schlecht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkali übersättigt und mit Aether aufgenommen. Der ätherische Rückstand wurde in vacuo fraktioniert, wobei verhältnismässig viel unverändertes Dichloracetal und das Diphenyldiäthylorthoglyoxal, ein farbloses Oel, überging. Der Körper war trotz mehrfachen Fraktionierens bei seiner geringen Menge nicht ganz rein zu erhalten, weshalb die Analysen stets zu viel Kohlenstoff ergaben. Als der Versuch gemacht wurde, nach Stoermer mit 33 % Chlorzinkeisessiglösung einen Ringschluss etwa in diesem Sinne



herbeizuführen, resultierte nach entsprechender Behandlung als Reaktionsprodukt ein bis jetzt nicht erstarrter Syrup. Auch das Eintragen in konz. Schwefelsäure hatte nur eine völlige Verharzung (mit roter Farbe) zur Folge. Ebensowenig gelang die Ueberführung in den Aldehyd mit alkoholischen oder verdünnten Mineralsäuren. Auch auf Naphtolnatrium oder Naphtolkalium wirkte Dichloracetal nicht in dem gewünschten Sinne ein.

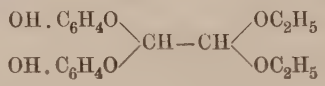
Versuche mit Dichloracetal und Dioxybenzolen.

I. Es wurde angewandt 1 Mol. Dichloracetal, 2 Mol. Dioxybenzol (Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin) und 2 Mol. Natrium oder Kalium in absolutem Alkohol gelöst. Da eine Einwirkung bei längerem Kochen nicht eintrat, so wurden die Reaktionsgemenge im geschlossenen Rohr auf verschiedene Temperaturen erhitzt und zwar während 10—50 Stunden. Bei längerer Erhitzungsdauer und höherer Temperatur war Reaktion zu bemerken, im anderen Falle wurde

stets die grösste Menge des Ausgangsmaterials wieder gewonnen. Der Röhreninhalt wurde getrennt untersucht und zerfiel in einen Teil, welcher in Alkali löslich, und einen Teil, der in Alkali unlöslich war.

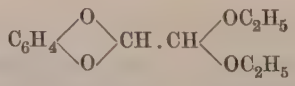
a) Der in Alkali unlösliche Teil, dessen ätherische Lösung wiederholt mit Alkali gewaschen wurde, stellte nach dem Verdunsten des Aethers eine schwarze Flüssigkeit dar. Dieselbe wurde zum Teil der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei nur unverändertes Dichloracetal überging, während im Rückstand Schmieren hinterblieben, zum andern Teil im luftverdünnten Raum fraktioniert. Auch hier war das Hauptprodukt Dichloracetal, ausser geringen Mengen von gelben bis braunen Oelen, die bei hoher Temperatur unter Zersetzung übergingen.

b) Der in Alkali lösliche Teil enthielt viel unverändertes Dioxybenzol, sehr viel Harz, und sollte, wenn es den Erwartungen entsprach, ein Acetal enthalten:



das infolge der Phenolhydroxyle auch alkalilöslich sein müsste. Doch wurden weder durch Abtreiben mit Wasserdampf, noch durch Destillieren im luftverdünnten Raum, noch durch Ueberführen in die Benzoylverbindungen nach Schotten-Baumann andere Körper als die angewandten Dioxybenzole gewonnen.

II. Es wurde angewandt 1 Mol. Dichloracetal, 1 Mol. Dioxybenzol (Resorcin, Hydrochinon, Brenzkatechin), 2 Mol. Natrium oder Kali in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Es sollte demnach ein Körper entstehen, in dem beide Wasserstoffatome der Phenolhydroxyle durch den Acetalrest ersetzt wären.



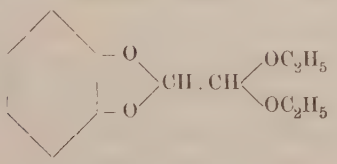
Dieses Gemenge wurde 10 Stunden lang auf 200° erhitzt und der Röhreninhalt sodann in verdünnte Natronlauge gegossen und ausgeäthert.

a) Der alkalilösliche Teil. Auch bei diesen Versuchen war viel Ausgangsmaterial unverändert geblieben, das durch Ansäuern der

alkalischen Lösung mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wurde. Auch hatten sich sehr viele harzige Zersetzungs- oder Polymerisationsprodukte gebildet. Weder durch Destillieren in vacuo, noch mit Wasserdampf, noch durch Benzoylieren oder Acetylieren konnte etwas anderes als das betreffende Dioxybenzol nachgewiesen werden.

b) Der alkaliunlösliche Teil enthielt in allen Fällen viel Dichloracetal. Nur bei Anwendung von Brenzkatechin gelang es, durch Fraktionieren ein Oel zu erhalten, welches den Erwartungen entsprach und in der That aus 1.2-Phenylendiäthylorthoglyoxal bestand. Bei den zwei übrigen Phenolen gelang es nicht, ein analysierbares Produkt zu gewinnen. Der höher als Dichloracetal siedende Anteil zersetzte sich vollständig.

1.2-Phenylendiäthylorthoglyoxal



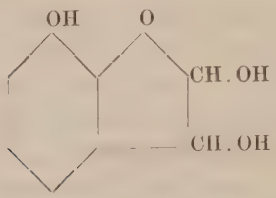
ist eine wasserhelle dicke Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,1252 bei 14° Celsius. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Drucke zersetzlich, siedet dieselbe bei einer Quecksilberhöhe von 22 mm bei 150° (unk.). Konz. Schwefelsäure verharzt die Substanz und ruft eine intensiv rote Färbung hervor. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst man sie in Eisessig und fügt unter Kühlung rauchende Salpetersäure (einige Tropfen) hinzu, giesst sodann die rote Lösung in Eiswasser, so scheidet sich ein kanariengelber Nitrokörper aus, der um 125° unter Zersetzung schmilzt, jedoch nicht völlig von Beimengungen befreit werden konnte und trotz zahlreicher Analysen keine irgendwie passenden Zahlen ergab.

Analyse des Acetals:

0,1706 g Substanz gaben 0,4004 Kohlensäure und 0,1056 g Wasser.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C 64,29 %	64,01 %
H 7,14 „	6,85

1,2,6-Trioxyhydrocumaron.



Kocht man das 1.2-Phenylendiäthylorthoglyoxal mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden, so wird Alkohol und Wasser abgespalten und es entsteht ein Körper, welchem die Formel $C_8H_8O_4$ zukommt. Nach Bildungsweise und Eigenschaften muss angenommen werden, dass er das 1.2.6-Trioxyhydrocumaron ist. Treibt man unverändert gebliebenes Acetal mit Wasserdämpfen ab und koncentriert die Lösung bis auf etwa 10 ccm, so scheidet sich das 1.2.6-Trioxyhydrocumaron bei langsamem Erkalten in langen zu kugligen Gebilden vereinigten Nadeln oder in kleinen gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 131°, bei schnellem Abkühlen in farblosen Blättchen ab.

Herr Zirngiebl hatte die Güte, im hiesigen mineralogischen Institut des Herrn Professor Groth eine Messung der Krystalle vorzunehmen. Er teilte darüber folgendes mit:

„Krystallsystem: Monoklin. hol.
$a:b:c = 2{,}218:1:3{,}564$
$\beta = 120^0\ 14'$

Beobachtete Formen:

$c\{001\}$; $m\{110\}$; $s\{\bar{1}01\}$; $a\{100\}$

Die äusserst kleinen, schwach gelblichen Krystalle sind nach der Basis tafelig und zeigen meist nur diese mit dem Prisma. Manche zeigen eine Andeutung des Orthopinakoïds, einige das Hemidoma mit sehr spiegelnden Flächen. Die Messungen wurden mit Okular δ des Fuess'schen Goniometers ausgeführt und zeigen eine starke Störung in der parallelen Ausbildung der Gegenflächen.

Kanten:		Mittel:	Zahl der Kanten:	Berechnet:
mc	$= \{110\} : \{001\} =$	* 76° 32′	12	—
mm	$= \{110\} : \{\bar{1}10\} =$	* 55° 4′	8	—
cs	$= \{001\} : \{\bar{1}01\} =$	* 82° 10′	4	—
ms	$= \{\bar{1}10\} : \{\bar{1}01\} =$	68° 34′	8	68° 38′

Die mit * versehenen Messungen wurden zur Berechnung benützt.

Spaltbarkeit nach $\{110\}$ undeutlich. Die Krystalle sind sehr spröde. Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Auf der Basis

tritt eine Axe aus, nach vorne geneigt, Dispersion stark. Doppelbrechung sehr stark".

Der Körper ist in heissem Wasser, sowie in Toluol, ferner in Alkohol und Aether leicht löslich, ebenso in Alkalien. Die wässrige wie die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Dadurch ist der Beweis geliefert, dass ein Phenolhydroxyl vorhanden ist. Konz. Schwefelsäure verharzt nicht, da die Doppelbindung im Furanring fehlt. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. Ammoniakalische Silberlösung wird bei längerem Kochen reduziert (auch die Oxyalkohole reduzieren Silberlösung). Die Molekulargewichtsbestimmung wurde mittels der Beckmann'schen Siedemethode mit Aether ausgeführt.

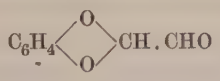
Lösungsmittel	33 g Aether.
Substanz	0,2596 g
Beobachtete Erhöhung	0,10°
Daraus gefunden	M = 166
Berechnet	M = 168

Analysen des 1.2.6-Trioxyhydrocumarons:

0,1525 g Substanz gaben 0,3195 g Kohlensäure und 0,0719 g Wasser.
0,2094 g „ „ 0,4382 g „ „ 0,0975 g „

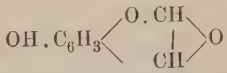
Berechnet für $C_8H_8O_4$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	57,14 %	57,11 %	57,07 %
H	4,76	5,24	5,15

Als Zwischenprodukte bei der Bildung des 1.2.6-Trioxyhydrocumarons muss der Aldehyd



und der Aldehyd OH.C_6H_4.O.CH.OH.CHO angesehen werden. Es gelang jedoch nicht, dieselben zu isolieren oder überhaupt nachzuweisen. Um vielleicht vorhandenen oder durch Aufspaltung des Furanrings sich etwa zurückbildenden Aldehyd in das Hydrazon überzuführen, wurde das 1.2.6-Trioxyhydrocumaron mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° erwärmt, und der Rohrinhalt sodann mit Aether aufgenommen. In der ätherischen Lösung befand sich unverändertes 1.2.6-Trioxyhydrocumaron und Phenylhydrazin, während ein in Aether und Wasser unlöslicher stickstofffreier Körper gebildet war, der aus

Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisierte und bei 139° (unk.) schmolz. Derselbe zeigte in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Im Rohr war Wasser nachzuweisen. Die Analyse der Substanz, die sich in sehr geringer Ausbeute bildete, lässt auf ein 1.2.6-Trioxyhydrocumaron $-H_2O$ schliessen, vermutlich



eine Annahme, welche auch durch die Löslichkeit des Körpers in Alkalien berechtigt erscheint. Beim Erhitzen mit Toluol oder Pyridin konnte seine Entstehung nicht beobachtet werden.

0,0961 g Substanz gaben 0,2270 g Kohlensäure und 0,404 g Wasser.

Berechnet für $C_8H_6O_3$:	Gefunden:
C 64,00 %	64,51 %
H 4,00	4,68

IV. Versuche mit Dichloracetal und Trioxybenzolen.

Es wurden Versuche nur mit Trioxybenzolen, die zwei benachbarte Hydroxyle haben, angestellt, also mit Oxyhydrochinon und Pyrogallol. Ersteres, das bisher ein nahezu unzugänglicher Körper war, wurde nach der vorzüglichen Methode von Thiele[1]) dargestellt. Obgleich die Einschmelzröhren im Wasserstoffstrom gefüllt wurden, so entzog sich doch ein beträchtlicher Teil der Phenole durch Oxydation der eigentlichen Reaktion. Die schwarz gefärbten Reaktionsprodukte ergaben ausschliesslich unerquickliche Schmieren.

V. Sonstige Versuche mit Halogenacetal.

Das Monochloracetal, Monobromacetal sowie das Eingangs (II.) erwähnte Monojodacetal wurde zu folgenden Versuchen verwandt. Die Halogenacetale wurden, nachdem sie durch mehrfaches Fraktionieren gereinigt waren, mit Cyankalium bzw. mit Cyansilber und zwar mit molekularen Mengen zusammengebracht. Dann wurden sie ohne Verdünnungsmittel, mit verdünnten und mit absolutem Alkohol gekocht, im Rohr bei verschiedenen Temperaturen bis zu 190° erhitzt. Im letzteren Falle war bei Anwendung von Cyansilber Chlorsilber nachzuweisen; doch war das mit Aether aufgenommene Produkt in keinem Falle stickstoffhaltig. Chloracetal wurde mit Jodkalium und Alkohol gekocht,

---

1) Thiele, Ber. XXXI, S. 1247.

doch trat keine Umsetzung ein. Halogenacetal wurde mit molekularem Silber, das nach der Methode von Hell[1]) dargestellt war, bei 180—190° behandelt. Neben unverändertem Acetal wurde beim Destillieren im Vakuum eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit erhalten, die sich verflüchtigte und deshalb nicht näher untersucht werden konnte. Halogenacetal wurde mit Natracetessigester auf dem Wasserbad mehrere Stunden in alkoholischer Lösung gekocht, desgleichen mit Kupferacetessigester, sowie mit Natriummalonsäureester. Aus den Reaktionsprodukten konnten nur die Ausgangsmaterialien wieder gewonnen werden. Es war keine Einwirkung nachzuweisen.

VI. Versuche mit Dichloraldehyd und Malonsäure.[2])

Es gelangte ein Dichloraldehyd zur Verwendung, welcher nach mehreren Chlorbestimmungen einen Wassergehalt ($1^1/_2$ Mol.) enthielt. Er war rein und völlig in Wasser löslich. Derselbe wurde mit Malonsäure (in $1^1/_2$facher Menge), der 10fachen Menge Eisessig, in den meisten Fällen unter Zusatz von Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt. Das Anhydrid sollte nicht nur kondensierend wirken, sondern sollte auch die $1^1/_2$ Mol. Wasser unschädlich machen. Das Kühlrohr war mit einem absteigenden Rohr versehen, das in Quecksilber tauchte. Dadurch wurde der Druck im Apparat erhöht, die Luft von aussen abgeschlossen, während die sich innen bildende Kohlensäure leicht entweichen konnte. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe keinen Niederschlag von malonsaurem Baryt gab und bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Bei 10 g Malonsäure dauerte das Erhitzen mindestens 30 Stunden. Die fernere Verarbeitung wurde in der Weise vorgenommen, dass das Reaktionsprodukt über die Hälfte im Vakuum eingedampft und dann mit Alkohol versetzt wurde, oder dass man von vorneherein Alkohol zusetzte und das Ganze auf dem Wasserbad verdunsten liess. Es wurde sodann noch wiederholt mit Alkohol aufgenommen. Der Zusatz von Alkohol hat den Zweck, noch vorhandenes Essigsäureanhydrid in Essigäther überzuführen, der bei 75° siedet, und sich also leicht entfernen lässt.

Bei verschiedenen Versuchen waren immer noch Spuren von Malonsäure im Rückstand vorhanden, welche auskrystallisierte. Dieselbe

---

1) Hell, Ber. XXI, S. 1801.

2) cfr. Garzarolli von Thurnlackh, Mon. 12, S. 556.

wurde durch Aufstreichen auf porösem Thon von der syrupösen Mutterlauge befreit und schmolz bei 132°. Der Thon wurde dann mit Aether extrahiert. Die Menge des Essigsäureanhydrids wurde in der Art variiert, dass auf 5 g des erwähnten Aldehyds von 5 bis zu 10 g Anhydrid kamen. Bei einem Versuch wurde das Anhydrid völlig weggelassen. Ein Nachteil war nicht zu bemerken.

Als das gesamte Reaktionsprodukt destilliert wurde, ergab sich eine vollständige Zersetzung desselben. Der chlorhaltige Syrup, der schliesslich beim Verdunsten des Alkohols zurückblieb, erstarrte selbst bei monatelangem Stehen in Winterkälte im Vakuumexsikkator nicht. Mit Barytwasser erlitt die Substanz eine Veränderung. Es bildete sich Chlorbaryum. Doch krystallisierte das neu entstandene Produkt ebenfalls nicht. Auch durch Kochen mit kohlensaurem Baryt oder Kalk wurde Chlor abgespalten. Fehling'sche Lösung schied beim Kochen metallisches Kupfer ab. Es wurde versucht, zu einer Kondensation mit Dichloraldehyd den Malonester zu verwenden, wie dies Komnenos[1]) beim Chloral gethan hat. Es wurde Malonester mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid (berechnet auf $1^1/_2$ Mol. Wasser) auf 150° erhitzt, ebenso mit Eisessig im Ueberschuss. In beiden Fällen war ausser Zersetzungsprodukten nur unveränderter Malonsäureester nachzuweisen. Eine Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf ein Gemenge der beiden Substanzen in der Kälte war ebenfalls nicht zu beobachten. Der Dichloraldehyd polymerisierte sich, während der Ester unverändert abgeschieden wurde. Auch mit Eisessigschwefelsäure[2]) gelangte man nicht zum Ziel.

VII. Versuche mit Butylchloral und Malonsäure.

Es war anzunehmen, dass Butylchloral als absolut wasserfreie Substanz ebenso mit Malonsäure reagiert, wie das Chloral. Es wurde deshalb genau nach Garzarolli von Thurnlackh[3]) gearbeitet. Auffallender Weise blieben jedoch die Ausbeuten hinter den seinigen (er gibt bis zu 50 % an) erheblich zurück. Dann ist noch der Uebelstand vorhanden, dass das Butylchloral sich nicht wie das Chloral auf dem Wasserbad entfernen lässt und dass verdünnte Alkalien, die das Butylchloral zerstören würden (es entsteht Dichlorpropylen), auch auf die Chloratome der neuen Säure einwirken.

---

1) Komnenos, Ann. 18, S. 169.
2) cfr. Königs u. Carl, Ber. XXIV, S. 3889.
3) loc. cit.

Das Reaktionsprodukt wurde ebenso behandelt wie beim Dichloraldehyd. Auch diesmal wurden Versuche mit und ohne Essigsäureanhydrid angestellt, doch war dies ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute. Der Syrup, welcher zurückblieb, erstarrte nicht; er liess sich auch nicht destillieren, sondern zersetzte sich hiebei unter Gasentwicklung. Da sich auch keine Salze oder andere Derivate erhalten liessen, wurde auf die weitere Untersuchung verzichtet.

VIII. Versuche zur Synthese des Serins.

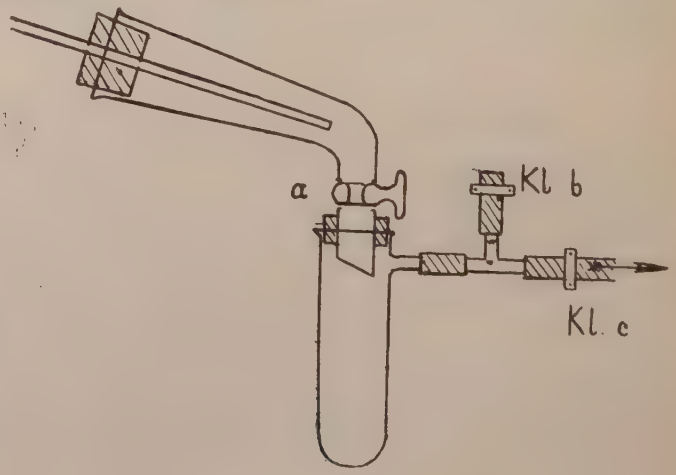
Glykolaldehyd in konzentrierter wässriger Lösung wurde mit konzentrierter Blausäure einen Tag lang stehen gelassen, dann im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb ein Syrup, welcher mit konz. wässrigem Ammoniak im verschlossenen Gefäss einige Zeit stehen gelassen wurde; dann wurde teils auf dem Wasserbad, teils im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Hierauf wurde konzentrierte Salzsäure zugegeben und auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt. Dann wurde eingeengt. Aus dem Rückstand nahm Wasser Salmiak auf, während eine Spur organischer Substanz ungelöst blieb, die aber mit salzsaurem Serin kaum identisch war. — Glykolaldehyd und Ammoniak wurden zusammen im Vakuum verdunstet. Der resultierende Syrup wurde sodann mit konz. Blausäure versetzt und mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Als diese Lösung verdampft wurde, konnte im Rückstand ausser Salmiak nichts nachgewiesen werden. Nur kohlige Partikelchen waren zu erkennen.

Anhang.

Apparat zur Vakuumdestillation im Laboratorium.

Bei den zahlreichen Destillationen, die im Laufe vorstehender Arbeit vorzunehmen waren, hat sich der folgende Apparat trefflich bewährt. Er eignet sich für die Destillation im luftverdünnten Raum zu Laboratoriumszwecken vorzüglich und hat vor den bisher beschriebenen Apparaten manchen Vorzug.[1])

Ein gebogener, mit einem Glashahn versehener Vorstoss steht mit einem Reagensglas oder beliebigen andern Gefäss mit Ansatz in Verbindung. Ausserdem ist ein T-rohr vorhanden, dessen eine Oeffnung mit der Saugpumpe verbunden ist. Die beiden andern Oeffnungen sind mit kurzen Gummischläuchen versehen, deren einer eine Klemmschraube (b) trägt, während der andere über den Ansatz der Vorlage gezogen ist. Der Schlauch der Pumpe ist ebenfalls mit einer Klemmschraube (c) versehen.



½ nat. Grösse.

1) cfr. Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck.

Soll die Vorlage gewechselt werden, so wird der Hahn a und die Klemmschraube c geschlossen, die Schraube b dagegen geöffnet, so dass die Luft in den Rezipienten treten kann. Das Gefäss wird abgenommen und durch ein neues ersetzt, sodann wird die Schraube b wieder geschlossen und die Schraube c geöffnet, wodurch die Vorlage in wenigen Sekunden evakuiert wird. Dann wird der Hahn a geöffnet und die nächste Fraktion aufgefangen. Dieser handliche und kleine Apparat ist bedeutend billiger als alle bisher beschriebenen und ist ausserordentlich leicht zu reinigen. Er hat ferner den grossen Vorteil, dass durch das Wechseln der Vorlage weder die Temperatur noch der Druck im Siedegefäss irgendwie beeinflusst wird.